

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公告

## ⑫特許公報(B2) 昭58-15176

⑮Int.Cl.<sup>3</sup>B 01 J 23/22  
C 07 D 307/89

識別記号

庁内整理番号

7624-4G  
7043-4C

②④公告 昭和58年(1983)3月24日

発明の数 1

(全5頁)

1

2

⑮。ーキシロール又はナフタリンを無水フタル酸に酸化するための担持触媒

②特 願 昭55-174786

②出 願 昭50(1975)5月6日

追加の特許出願(特願昭50-53285)を独立の特許出願に変更

③公 開 昭56-95337

④昭56(1981)8月1日

優先権主張 ⑤1974年5月3日⑥西ドイツ(D 10 E)⑦P 2421406.0

⑦発 明 者 クルト・ブレヒシュミット  
ドイツ連邦共和国6707シツフェル  
シュタット・フインケンシュトラ  
ーセ15⑦発 明 者 パウル・ホルンベルガー  
ドイツ連邦共和国6700ルードウイ  
ツヒスハーフェン・イン・デン・  
ツイーゲルゲルテン12⑦発 明 者 ベーター・ロイター  
ドイツ連邦共和国6702パート・デ  
ュルクハイム1リヒアルドワー  
グナーシュトラーセ7⑧出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャフ  
ト  
ドイツ連邦共和国6700ルードウイ  
ツヒスハーフェン・カール・ボツ  
シユ・ストラーセ38

⑨代 理 人 弁理士 小林正雄

⑩引用文献

特 公 昭38-25993(JP, B1)

特 公 昭46-6975(JP, B1)

特 公 昭46-39844(JP, B1)

特 公 昭46-39845(JP, B1)

⑪特許請求の範囲

1 不活性かつ非多孔質の担体と、その上に薄層

で被着された触媒活性物質とから成り、触媒活性物質が五酸化バナジン1~40重量%及びアナターゼ99~60重量%を含有し、かつ五酸化バナジンの含量が担持触媒に対し0.05~4重量%で5あり、さらに触媒活性物質がアナターゼに対し0.01~0.15重量%のルビジウム又はセシウムを硫黄不含化合物の形で含有することを特徴とする、ーキシロール又はナフタリンを無水フタル酸に酸化するための担持触媒。

発明の詳細な説明

本発明は、ーキシロール又はナフタリンを無水フタル酸に酸化するための新規な担持触媒に関する。

非多孔質担体と本質的に五酸化バナジン及び二酸化チタンを含有する該担体上に薄層で被着された活性物質とから成る担持触媒は、特公昭46-39844号公報及びドイツ特許出願公開1643697号明細書により公知である。ーキシロール又はナフタリンの空気酸化により無水フタル酸を製造するに適するこの触媒は、活性物質に対したたとえば五酸化バナジン1~30重量%、二酸化チタン99~70重量%を含有し、しかも五酸化バナジンの担持触媒に対する含量は0.05~3重量%である。

25 意外にもこの触媒がその触媒活性物質中にアルカリ金属化合物を含有しない場合には、管状炉中におけるーキシロールの接触的酸化においてきわめて高度な活性が比較的低い浴温度ですでに生ずる事実が示された。この強い活性は、触媒を管状炉に充填すると熱点がきわめて狭い範囲で500℃以上の温度で生ずることから知られる。それによつて炭化水素が部分的に分解してマレイン酸及び炭化水素の酸化物となり、そのため無水フタル酸の収率と品質が劣化するという危険性が生ずる。

35 この熱点温度が高過ぎるので、浴温を低下させねばならず、その際20℃の温度低下は反応を中止させるおそれがある。

3

この触媒にナトリウム又はカリウムのようなアルカリ金属化合物を添加すると高すぎる活性が減少する。しかしこれを触媒に添加したものあるいは触媒の製造時に、ルチルへの転移を避けるためこのアルカリ金属の0.2重量%以上を酸化物の形で含有させてある市販のアナターゼ製品を使用すると、常に硫黄を含有する粗製の炭化水素を酸化するに際し硫酸アルカリ又はピロ硫酸アルカリが生成し、これが触媒活性を阻害するばかりでなく、また五酸化バナジンと共に熔融体を形成し、それにより触媒から五酸化バナジンの一部が奪われる。そのほか五酸化バナジンの不活性化も起こる。

そこで本発明者らは、不活性かつ非多孔質の担体と、五酸化バナジン1~40重量%及びアナターゼ60~99重量%を含有し、五酸化バナジンの含量が担持触媒に対し0.05~4重量%である該担体上に薄層で被着された活性物質とから成る触媒において、さらにアナターゼに対し0.01~0.15重量%のナトリウム又はカリウムを硫黄不含化合物の形で含有させると、 $\alpha$ -キシロール又はナフタリンを無水フタル酸に酸化するために好ましい触媒が得られることを見出した(特開昭49-89694号明細書参照)。しかしその後さらに研究を進めた結果、このナトリウム又はカリウムの代わりに、ルビジウム又はセシウムを含有するものが、特に優れた触媒であることを見出した。

本発明は、不活性かつ非多孔質の担体と、その上に薄層で被着された触媒活性物質とから成り、触媒活性物質が五酸化バナジン1~40重量%及びアナターゼ99~60重量%を含有し、かつ五酸化バナジンの含量が担持触媒に対し0.05~4重量%であり、さらに触媒活性物質がアナターゼに対し0.01~0.15重量%のルビジウム又はセシウムを硫黄不含化合物の形で含有することを特徴とする $\alpha$ -キシロール又はナフタリンを無水フタル酸に酸化するための担持触媒である。

新規触媒は、不活性で非多孔質の担体として半融した又は熔融した珪酸塩、磁器、酸化アルミニウム、炭化珪素、ルチル又は石英を含有する。担体は直径4~12mmの球形であることが好ましい。

担体上に被着された触媒物質はたとえば0.04~0.2mmの層の厚さを有し、活性物質は担持触媒の約3~10重量%である。

4

アナターゼは8~15 $\text{m}^2/\text{g}$ の内部表面積を有し、1 $\mu$ 以下たとえば0.4~0.8 $\mu$ の粒径であることが好ましい。触媒活性物質は、アナターゼに対しルビジウム又はセシウムを0.01~0.15重量%、好ましくは0.01~0.1重量%含有する。

この活性物質は前記成分のほかさらに、0.1~3重量%特に0.2~1重量%の磷を、化合物好ましくは磷酸の形で又はその含窒素化合物たとえばアンモニウム塩として、及び(又は)アルミニウム、ジルコン、アンチモン、砒素、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト又はニッケルの化合物好ましくは酸化物0.1~15重量%を含有することができる。

触媒の製造は特開昭49-89694号明細書に記載の方法により行なわれる。たとえば加熱に際し五酸化バナジンに移行するバナジン化合物、たとえばバメジン酸アンモニウム又はバナジンの修酸塩、義酸塩、酢酸塩、酒石酸塩又はサリチル酸塩を、水又は有機溶剤たとえばホルムアミド、ジエチルアセトアミド、ロダン酸アンモニウム、熔融尿素又はアルコール中で、微細分散状アナターゼと一緒に、場合により磷酸二水素アンモニウムを添加しながら混和し、多くの場合かゆ状の粘度を示すこの混合物をたとえば塗付用ドラム中で150~450℃にあらかじめ加熱した担体上に塗布することによって行なわれる。その際触媒活性物質に前記のアルカリ金属を、硫黄不含の化合物たとえばその酸化物、又は他の酸素含有化合物たとえば炭酸塩又は酢酸塩の形で添加する。微細分散状アナターゼは、たとえば好ましくはコロイドミルで磨砕することによって得られる。

新規触媒を、無水フタル酸の製造のため使用する場合には、それ自体公知の手段により、たとえばその管が直径25~40mmである管状炉に入れて炭化水素-空気混合物と接触させる。

担体球の直径は、それが管の直径の1/3になるように選定することが好ましい。内径25mmの管を使用するときは、直径7.5~8.2mmの球が好適である。より大きい内径の管を使用する場合は、同様の球又は管径の約1/3に当るものを使用することができる。

酸化を行なうためには温度調節の目的で、管を約360~425℃の熔融塩の浴で包囲する。炭化水素は、好ましくはあらかじめ150~300

5

℃に加熱した空気と一緒に管に導通される。その際触媒層の長初の1/3で最高温度(熱点)が生じ、これは長時間500℃を越えてはならない。触媒の時間当たりの負荷は、一般に空気1000ℓ当たり約40gの炭化水素を含有する約4000~10000ℓの空気である。最高の内部温度(熱点)は溶融塩浴の温度により調節される。

下記実施例中の%は重量%である。無水フタル酸の収率は、使用した出発物質の重量に対する得られた無水フタル酸の重量百分率として求めた。

#### 実施例 1

塗布用ドラム内で直径6mmのステアタイト球1800gを300℃に加熱し、この熱いステアタイト球にこの温度を保持しながら、内部表面積11m<sup>2</sup>/gの微細に粉砕されたアルカリ不含のアナターゼ400g、水400ml中の修酸バナジル42.2g、ホルムアミド140ml、水200ml及び炭酸ルビジウム0.58gから成る懸濁液を、ステアタイト球に触媒活性物質6%が付着するまで散布する。こうして生成された触媒物質は五酸化バナジン6%、Rb<sub>2</sub>O0.11%(ルビジウム0.10%に相当する)及びアナターゼ93.89%を含有する。

長さ3m、内径25mmで塩浴により取囲まれている管内にこの触媒を充填し、毎時5000Nlの空気を触媒層に導通した。375℃の塩浴温度において、空気1Nm<sup>3</sup>につきo-キシロール40gを含ませると、純度100%のo-キシロールに対する無水フタル酸の収率は40日後に109%、55日後に110%、80日後に111%であつた。

#### 実施例 2

塗布用ドラム内で直径6mmのステアタイト球1800gを300℃に加熱し、この熱いステアタイト球にこの温度を保持しながら、内部表面積11m<sup>2</sup>/gの微細に粉砕されたアルカリ不含のアナターゼ400g、水400ml中の修酸バナジル42.2g、ホルムアミド140ml、水200ml及び炭酸セシウム0.40gから成る懸濁液を、ステアタイト球に触媒活性物質6.0%が付着するまで散布する。こうして得られる触媒物質は五酸化バナジン6.0%、Cs<sub>2</sub>O0.08%(セシウム0.076%に相当する)及びアナターゼ93.92%を含有する。

6

長さ3m、内径25mmで塩浴により取囲まれている管内にこの触媒を充填し、毎時5000Nlの空気を触媒層に導通した。380℃の塩浴温度において、空気1Nm<sup>3</sup>につきo-キシロール40~42gを含ませると、100%のo-キシロールに対する無水フタル酸の収率は109.5%であつた。

#### 実施例 3

塗布用ドラム内で直径6mmのステアタイト球1800gを300℃に加熱し、この熱いステアタイト球にこの温度を保持しながら、内部表面積11m<sup>2</sup>/gの微細に粉砕されたアルカリ不含のアナターゼ400g、水400ml中の修酸バナジル42.2g、ホルムアミド140ml、水200ml及び炭酸ルビジウム0.87gから成る懸濁液を、ステアタイト球に触媒活性物質6%が付着するまで散布する。こうして生成される触媒物質はアナターゼ93.69%、五酸化バナジン6%及びRb<sub>2</sub>O0.16%(ルビジウム0.15%に相当する)を含有する。

長さ3m、内径25mmで塩浴により取囲まれている管内にこの触媒を充填し、毎時4000Nlの空気を触媒層に導通した。365℃の塩浴温度において、空気1Nm<sup>3</sup>につきナフタリン40gを含ませると、無水フタル酸の収率は20日間の運転時間後に102%であつた。無水フタル酸中のナフトキノン含量は0.2%であつた。なお使用したナフタリンの純度は99.1%である。

本発明によるルビジウム又はセシウムを含有する酸化触媒が、特公昭46-39845号公報及び特開昭49-89694号明細書に記載の酸化リチウム又は酸化カリウムを含有する触媒より格段に優れていることは下記の実験により証明された。

#### 実験 1

前記の実施例1に従つて、塗布用ドラム内で外径8mm及び長さ6mmのステアタイト環1200gに、内部表面積11m<sup>2</sup>/gのアナターゼ400g、修酸バナジル(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として計算してバナジウム含量41重量%)73.2g、水500g、ホルムアミド100g及び炭酸ルビジウム0.70gから成る水性懸濁液を120~150℃で、付着した物質の重量が触媒(全体)の重量の12%になるまで噴霧した。

7

こうして得られた触媒物質は酸化ルビジウム 0.132 重量% (Rb 0.12% に相当する)、五酸化バナジウム 7.0 重量% 及びアナターゼ 9.237 重量% から成り、ルビジウム 1 原子対バナジウム 26.6 原子に相当していた。アナターゼに対する 5 ルビジウム含量は 0.13% であった。

長さ 3.25 m 及び内径 25 mm の鉄製管内に、この触媒 1200 g を 2.80 m の高さまで充填した。この管はその温度を調節するため塩浴触媒物によって取囲まれていた。空気 1 m<sup>3</sup> (標準温圧) 当り約 40 g 又は 60 g の純度 97 重量% の  $\alpha$ -キシレンが添加された空気を毎時 4 m<sup>3</sup> (標準温圧) の量で管に導通した。下記の結果が得られた。

空気 1 m <sup>3</sup> (標準温圧) 当りの $\alpha$ -キシレン量 (g)	温 度 (°C)		収 率
	塩 浴	触媒床	
40.8	380	460	112.1
61.0	368	472	111.5

表中の収率は、得られた無水フタル酸の量を純度 100% の  $\alpha$ -キシレンに対する重量% で表わしたものである (以下同様)。

## 実験 2

特公昭 46-39845 号公報に記載の操作法に従って、その実施例 1 に記載の酸化リチウム含有担持触媒を製造した。この触媒は、300°C に加熱された直径 6 mm の珪酸マグネシウム球 2500 g に、水、ホルムアミド 4.25 g、修酸 1.87 g、五酸化バナジン 8.5 g、アナターゼ 13.3 g 及び酢酸リチウム 0.3 g (酸化リチウム 0.15 g に相当する) からの水性懸濁液 400 g を散布して製造された。触媒物質の非揮発性活性成分の分量は約 142 g で、そのうち 103 g が担体球に附着した。担持触媒中の活性物質の割合は 3.9 重量%、五酸化バナジンの割合は約 0.24 重量% である。酸化リチウム含量は五酸化バナジン及び二酸化チタンの含量に対し約 0.13 重量% である。被覆後、担持触媒は空気流中で 450°C に 1 時間加熱された。この先行技術の触媒を、実験 1 に記載の方法に従って、無水フタル酸の製造に使用した。

実験 1 と同じ反応器にこの触媒 1200 g を 2.80 m の高さまで充填し、同様に実験を行った。その結果は下記のとおりであった。

8

空気 1 m <sup>3</sup> (標準温圧) 当りの $\alpha$ -キシレン量 (g)	温 度 (°C)		収 率
	塩 浴	触媒床	
40.2	385	462	102
47.1	378	>520	

空気 1 m<sup>3</sup> (標準温圧) 当り 47.1 g の  $\alpha$ -キシレンを負荷した場合は、触媒の損傷が起こり、これは無水フタル酸の品質に不利な影響を与えた。

## 実験 3

特公昭 46-39845 号公報の実施例 1 に記載の触媒の製造を、水性懸濁液を 400 g の代わりに 600 g 用いて繰り返した。そのまま使用しうる担持触媒中の活性成分は 8 重量% であった。この先行技術の触媒を、実験 1 に記載の方法に従って、無水フタル酸の製造に使用した。その結果は下記のとおりであった。

空気 1 m <sup>3</sup> (標準温圧) 当りの $\alpha$ -キシレン量 (g)	温 度 (°C)		収 率
	塩 浴	触媒床	
38.2	385	486	99.2
42.5	378	498	99.3
45.0	378	>500	

空気 1 m<sup>3</sup> (標準温圧) 当り 45.0 g の  $\alpha$ -キシレンを負荷した場合は、触媒の損傷が起こり、これは無水フタル酸の品質に不利な影響を与えた。

## 実験 4

特開昭 49-89694 号明細書に記載の操作法に従って、その明細書の実施例 1 に記載の酸化カリウム含有担持触媒を製造した。この触媒は、塗布用ドラム内で直径 7.8 mm のステアタイト球 1200 g を 300°C に加熱し、内部表面積 11 m<sup>2</sup>/g を有する微細に粉砕されたアルカリ不含のアナターゼ 150 g、水 75 ml 中の修酸バナジル 19.5 g、ホルムアミド 4.7 ml、水 105 ml 及び水酸化カリウム 0.23 g からなるかゆ状物を散布装置を使用して、前記の熱い球に散布して製造された。生成した触媒物質は五酸化バナジン 6 重量% を含有し、残部はカリウム 0.1 重量% (酸化カリウムの形で) を含むアナターゼである。出来上がった触媒の活性物質含量は 6 重量% である。この先行技術の触媒を、実験 1 に記載の方法に従って無水フタル酸の製造に使用した。その結果は下

9

記のとおりであつた。

空気 1 $m^3$ (標準 温圧) 当りの $\alpha$ - キシレン量 (g)	温 度 ( $^{\circ}C$ )		収 率	
	塩 浴	触媒床		
37.4	385	490	106	
40.2	378	498	105.5	5
43.0	378	500		

10

空気 1  $m^3$  (標準温圧) 当り 43 g の  $\alpha$ -キシレンを  
 負荷した場合は、触媒の損傷が起こり、これは無水フタル酸に不利な影響を与えた。

